

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-283129

(43)Date of publication of application : 07.10.1994

(51)Int.CI. H01J 37/30  
H01J 37/28

(21)Application number : 05-066365

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 25.03.1993

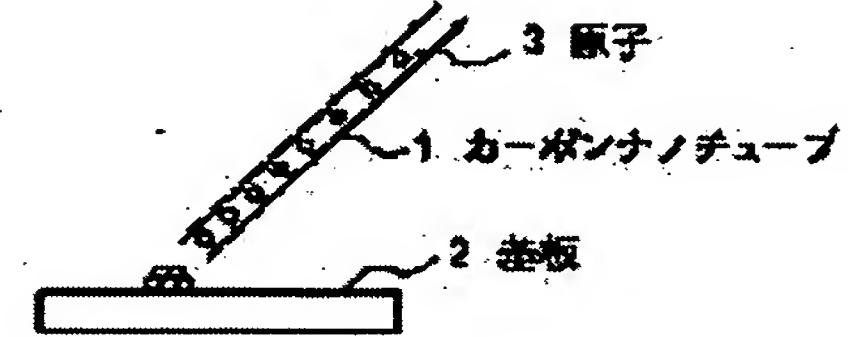
(72)Inventor : FURUKAWA AKIO

## (54) FEED CYLINDER FOR ATOM OR MOLECULE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To feed atoms or molecules one by one in a short time when manufacturing a fine crystal structure.

CONSTITUTION: A carbon nano-tube 1 having the diameter of an atomic size is used to feed atoms 3 one by one onto a substrate 2. One end of the nano-tube 1 is connected to an adapter having a large diameter, atoms are fed from there, pass through the tube 1, and are discharged from the other end. The adapter is connected to a pressure source of the same pressure of the atoms of the same type, the lowest pressure to discharge the atoms is investigated in advance, a pulse currents are fed to a heater, and one atom is discharged by one pulse. An STM probe is arranged near the tube 1, the specific position of the crystal is found by this probe, and the tube 1 is moved to the position via the reverse calculation of the distance between the probe and the tube 1. When a big nano-tube 10 is connected between the fine nano-tube 1 and the adapter, a considerable quantity of crystals can be grown with the accumulated atoms even if the atom feed from the outside is stopped.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.03.1993

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2058360

[Date of registration] 10.06.1996

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-283129

(43)公開日 平成6年(1994)10月7日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

H 01 J 37/30  
37/28

識別記号

庁内整理番号

Z 9172-5E  
Z

F I

技術表示箇所

審査請求 有 請求項の数4 OL (全4頁)

(21)出願番号

特願平5-66365

(22)出願日

平成5年(1993)3月25日

(71)出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72)発明者 古川 昭雄

東京都港区芝五丁目7番1号日本電気株式  
会社内

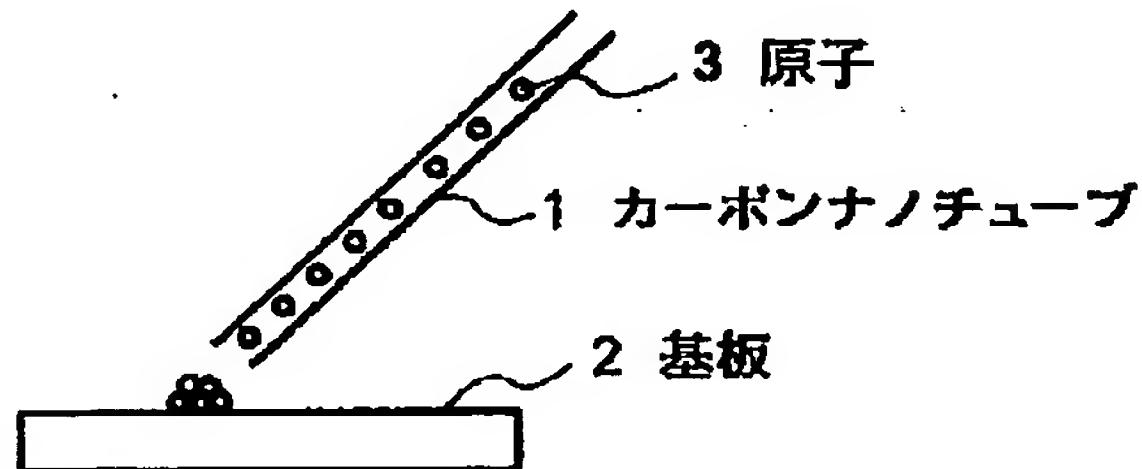
(74)代理人 弁理士 京本 直樹 (外2名)

(54)【発明の名称】 原子または分子の供給円筒

(57)【要約】

【目的】 微細結晶構造を作製する際、原子や分子を一個ずつ短時間で供給する。

【構成】 原子3を基板2上に一個ずつ供給するため、原子サイズの直径を持ったカーボンナノチューブ1を用いる。ナノチューブ1の一方の端を直径の大きなアダプターに接続し、そこから原子を供給し、チューブ1の中を通し他方の端から放出する。アダプターを同類の原子の蒸気圧の圧力源に接続しておき、予め原子が放出する最低の圧力を調べておき、ヒーターにパルス的な電流を流して1パルスで原子1個放出させる。またSTMのプローブをチューブ1の近傍に配置しておき、このプローブで結晶の特定の場所を見つけ、プローブとチューブの距離から逆算してチューブをその位置に移動させる。また細いナノチューブ1とアダプターの間に太いナノチューブ10をつなぐと外部から原子供給が止まっても蓄積した原子を使ってかなりの量の結晶成長が可能である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 原子または分子を1個ずつ供給する部品として、原子または分子サイズの直径をもったカーボンナノチューブを用いることを特徴とする原子または分子の供給円筒。

【請求項2】 原子または分子を1個ずつ供給する部品として、原子または分子サイズの直径をもったカーボンナノチューブと、それより大きな直径をもったカーボンナノチューブとが連続的につながったものを用いることを特徴とする原子または分子の供給円筒。

【請求項3】 カーボンナノチューブの近傍に走査トンネル顕微鏡あるいは原子間力顕微鏡のプローブを配置しておき、このプローブで成長させたい位置を特定する請求項1または2に記載の原子または分子の供給円筒。

【請求項4】 バンドギャップの狭いカーボンナノチューブを用いてチューブ自体を走査トンネル顕微鏡のプローブとして用いる請求項1または2に記載の原子または分子の供給円筒。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、原子または分子の操作により微細な結晶などを作製する装置に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 原子を1個ずつ自由に操作して、これまで出来なかった新しい結晶構造を作成することは、素子の高性能化や新しい素子の開発にとって重要であり、強く望まれている手法である。原子を1個ずつ操作して微細な結晶を作製する方法としては、これまで、STM (Scanning Tunneling Microscope: 走査トンネル顕微鏡) と類似の装置を用い、プローブを原子操作に用いていた。図3に従来の原子操作の基本的な方法を示す。先端が原子オーダーで鋭端なSTMプローブ4は先端を原子程度のサイズにまで尖らせたものである。原子操作方法は次のようになる。まず原子浴5にSTMプローブ4を移動し、原子3をプローブの先に捉える。次に基板2の上の結晶成長する場所に移動し、そこで針先の原子3を放出することによって原子1個を所定の場所におき、これを繰り返すことにより複数個の原子の操作を行っていた (イーグラー (D. M. Eigler) 他、ネイチャー (Nature) 第44巻、524頁、1990年)。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、前記の方法では、原子浴と結晶成長場所の距離が離れており、かつ原子を1個ずつ操作するために、それらの間のプローブの移動を頻繁に行わねばならず、結晶成長には極めて長時間要するという問題があった。例えば微細結晶構造を短時間で作製するためには原子1個ずつを効率よく供給する部品が必要となるが、従来このような部品は知られ

ていない。

【0004】 本発明の目的は、原子を1個ずつしかも短時間に操作できる原子供給部品を提供することである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、原子または分子程度の内径をもったカーボンナノチューブを用いることによって、原子を1個ずつ、しかも連続的に供給することが可能となる。

【0006】 また、原子サイズ程度の内径をもったカーボンナノチューブに、それよりも大きな直径をもっているカーボンナノチューブを連続的につなげた構成とする事で更に効率のよい原子供給が可能となる。

【0007】 成長させる際にはカーボンナノチューブの近傍に走査トンネル顕微鏡あるいは原子間力顕微鏡のプローブを配置しておき、このプローブで成長させたい位置を特定する。またバンドギャップの狭いカーボンナノチューブを使えばチューブに電流を流せるのでチューブ自体を走査トンネル顕微鏡のプローブとして用いることができる。

## 【0008】

【作用】 カーボンナノチューブ (以下ナノチューブあるいはチューブと略称) は、炭素原子が共有結合することによってできたベンゼン殻様の六角形の分子を構成単位とする平面的な網面のネットワーク (グラファイト層) が、原子や分子が一度に一個が通れる程度の直径に丸められて形成された円筒状高分子である。化学的には非常に安定であり、他の原子との反応性が低い。そのため、ナノチューブの中を化学反応をおこさずに原子を通すことが可能である。従って、このチューブの先端に結晶成長を行う部分をおき、先端から連続的に原子や分子を放出し、結晶を作製することが可能である。

【0009】 本発明においては、原子や分子をナノチューブの一方の端から供給し、チューブの中を通し、他方の端から放出することにより結晶成長を行う。このため、ナノチューブの先端を、結晶成長する部分に持つていけば、先端から連続的に原子を放出し、結晶を作成することができる。

【0010】 原子の放出は、反対側の端を、大きな直径に変換するアダプターに接続し、それを同類の原子や分子の蒸気圧の圧力源に接続して圧力をかけねばよい。アダプターは次のように作製する。例えば円柱状のグラファイトの一方の端を、電子線またはイオンビームなどで加工し、カーボンナノチューブの外形程度の大きさの穴をあける。他方の端はドライエッティングあるいは機械的に削り、数十  $\mu\text{m}$  程度またはそれ以上の大きさの穴を深くあけ、両方の穴をつなげることにより作製することができる。このアダプターとカーボンナノチューブの接続は、カーボンナノチューブをこのアダプターの穴に差し込めばよい。あるいは上述のような穴をあけたアダプターをナノチューブを成長させるチャンバー中に小さな穴

の方を上にして入れておき放電、CVD法等でナノチューブを成長させると、穴の上にナノチューブが形成されたものができるのでそれを用いてもよい。また同類の原子や分子の蒸気圧の圧力源とは例えば金属の場合は分子線セルのようなものを用いればよい。つまりつばに金属を入れて加熱して液体状になるとそこから金属蒸気が発生するのでそれを使えばよい。またアダプター上に抵抗線を形成しておき電流を流してヒーターとする。

【0011】原子や分子を一個ずつ放出するには次のようにすればよい。あらかじめ原子、分子が放出する最低の圧力を調べておき、ヒーターにパルス的な電流を流し、蒸気圧をこの最低蒸気圧の上下でパルス的に変え、かつ蒸気圧の上下幅を適切にとることにより、原子を一パルスで一個の割合で放出することが可能である。上下幅は次のように決める。まず適当な上下幅の蒸気圧で原子、分子を放出してみて、基板上にSTM、AFM (Atomic Force Microscope: 原子間力顯微鏡) 等を走査して原子が何個放出されたかを調べ、それをフィードバックして一個放出する上下幅を決める。

【0012】放出したい場所に円筒を移動させるには次のようにすればよい。

【0013】ナノチューブはその直径が原子サイズ程度に小さいため、結晶の特定の場所に原子サイズまで近づけることが可能である。STM、AFM等のプローブをナノチューブの近傍に配置し、それによって結晶の特定の場所を見つけ、ナノチューブとプローブの距離から逆算して、ナノチューブを所定の場所に移動すればよい。移動距離が短いので図3に示した従来例に比べれば移動時間は短くて済む。なおナノチューブはグラファイト面を卷いたものであるが、巻く方向によってチューブのバンドギャップが狭いもの、広いもの、両者の中間のもののが存在する。バンドギャップの狭いものつまり狭ギャップ半導体を使えばチューブに電流を流すことができ、供給円筒自体をSTMとして使うことができ、STMと供給円筒を共に備えておく必要がなくなりしかも原子、分子の供給がさらに効率的になる。

【0014】また、直径の異なるナノチューブが連続的につながった物を用いることでより原子の供給効率を向上させることができる。このようなナノチューブは、チューブの成長時に六員環構造の一部が五員環または七員環構造に置き代わったことにより生じる。すなわち、五員環が入ったときにはチューブの先が閉じようとし、七員環が入ったときには先端が広がろうとする。ある程度先が閉じたり、広がったりしたところで、六員環構造に再び置き換えれば、直径の異なったナノチューブが連続的につながったものができる。このようなものは実際に観測されており(飯島ら、固体物理、第27巻、441頁、1992年)、目的にあったものを選んで用いればよい。このようなナノチューブを用いることで、大きな直

径をもつチューブに原子を一時的に蓄えることができるため、さらに高効率の原子供給が可能になる。

【0015】

【実施例】

(実施例1) 本発明の一実施例を図1に示す。二つの供給円筒を近接して設けたものを用意し、一方のチューブからGa原子3、もう一方のチューブ(図示せず)からAsを供給して単結晶GaAs基板2上にGaAsの微細なパターンを形成する例である。ここではチューブとして内径が1nm程度のものを用いた。GaとAsの供給源として、MBEで用いるクヌーセンセル(Kセル)を用いる。Kセルを使うときは基板を下向き、円筒を上向きにする方がよい(図1では分かりやすいように上下反対向きに描いてある)。セルの上にアダプターを置き、セルから出るGaとAsの蒸気をアダプターへ導き、チューブへ充填する。次いでSTMで基板2の表面にテラス構造が存在する場所を探す。テラス構造がある場所は原子の安定なサイトになるからである。次にチューブ1をそこへ移動させ、ヒーターに電流をパルス状に流し一瞬アダプターを加熱して中の蒸気圧を上げてGa原子を一個放出する。放出したGa原子はテラスに取り込まれる。Asも同様にして一個放出してGaAs分子を一個形成する。このような手順を繰り返して微細な構造を作製する。

【0016】二つのチューブの先端同士の間隔は極めて近接させることができるので、各チューブの結晶成長場所への移動は非常に短時間で行うことができる。また従来のようにいちいち原子浴から原子を取り出してこなくてよく原子を連続的に放出することができるので結晶成長を短時間に行うことができる。

【0017】微細結晶作製に用いる原子としては、Gaのようにそれ自体で固体を形づくるものでもよいし、またアルシン(AsH<sub>3</sub>)などの分子のように、結晶に付着してから分解するようなものでも用いることができる。また原料はGaとAsに限らず、AlとGaとAsを使えばAlGaAs、AlとSbを使えばAlSbを作ることができ、ヘテロの微細構造の作製も容易である。また化合物に限らずシリコン、ゲルマニウムなど単元素の材料も作製できることは明らかである。

【0018】なお図1ではチューブ1が基板2に対して斜めになっているが、垂直でも同様である。斜めになつていると斜面に微細構造を形成したいときに便利である。

【0019】(実施例2) 本発明の他の実施例を図2に示す。このように直径の異なるナノチューブ1、10を連続的につなげた場合には、細いナノチューブ1を基板2に近づけ、その先端から原子3を放出する。大きな直径をもつナノチューブ10の径を、例えば100オングストローム程度にすれば、一時的に原子を蓄えることができる。従って、外部からの原子の供給が止まつても、

5

しばらくは太いナノチューブ10に蓄積した原子を用いてかなりの量の結晶成長が可能となる。

【0020】(実施例3)実施例1、2では原子供給チューブの近傍にSTMを設置してこのSTMで移動を行う場合を示したが、狭バンドギャップ半導体のチューブを使えばチューブ自体をSTMとして使えるので装置が極めて簡単になる。

【0021】

【発明の効果】本発明の原子・分子供給円筒を用いることにより、微細結晶構造などを作製する際に、短時間で原子や分子を1個ずつ操作して結晶成長を行うことができる。

6

【0022】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1を示す図である。

【図2】本発明の実施例2を示す図である。

【図3】従来のSTMのプローブを用いた原子操作法を示す図である。

【符号の説明】

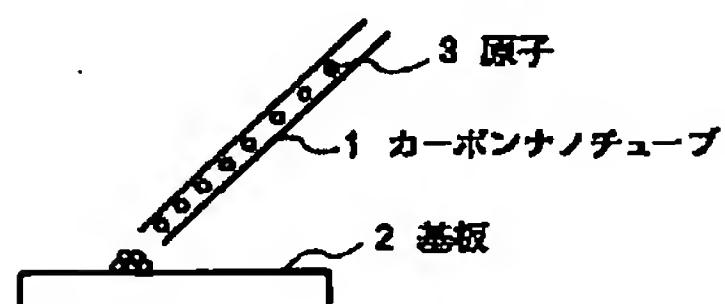
1、10 カーボンナノチューブ

2 基板

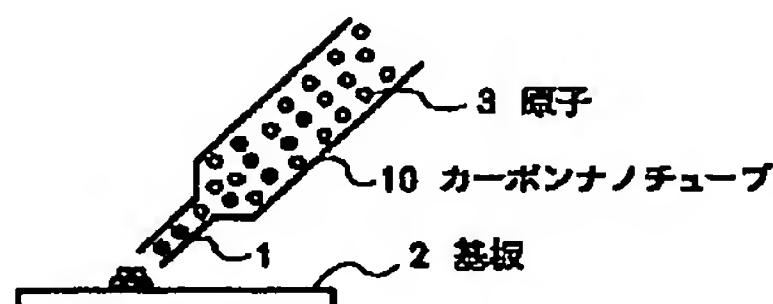
10 原子

4 STMプローブ

【図1】



【図2】



【図3】

